

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-029458

(43)Date of publication of application : 31.01.1990

(51)Int.Cl.

C08L 77/00

(21)Application number : 63-179096

(71)Applicant : UBE IND LTD

TOYOTA MOTOR CORP
TOYOTA CENTRAL RES &
DEV LAB INC

(22)Date of filing : 20.07.1988

(72)Inventor : DEGUCHI RYUICHI

NISHIO TAKESUMI
OKADA AKANE

(54) LOW-WARPAGE POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition which can give a molding improved in dimensional stability and mechanical properties without causing deformations such as warpage by adding a fibrous filler to a polyamide resin (mixture) in which a layered silicate has been homogeneously dispersed.

CONSTITUTION: 100pts.wt. polyamide resin (mixture) (A) comprising at least 80wt.% polyamide resin (A) of an average MW of 9,000-30,000 and at most 20wt.% another polymer (e.g., PP) is mixed with 0.05-15pts.wt. layered silicate (B) of a length of a side of 0.002-1 μ m and a thickness of 6-20 \AA ; (e.g., montmorillonite of a cation exchange capacity of 50-320 milliequivalent/100g), and component B is dispersed in the mixture by melt kneading so that respective sheets of component B are distant from each other by at least 20 \AA ; and 20-115 pts.wt. fibrous filler (C) of an aspect ratio of 3-70 (e.g., Si₃N₄ whisker of a fiber diameter of 0.1-3 μ m) is added to the obtained mixture.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-29458

⑬ Int. Cl.⁴
C 08 L 77/00識別記号
KKT庁内整理番号
7039-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)1月31日

審査請求 未請求 請求項の枚数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 低分子ポリアミド樹脂組成物

⑯ 特 願 昭63-179066

⑰ 出 願 昭63(1988)7月20日

⑱ 発 明 者 出 口 隆 一 山口県宇部市大字小串1978-10 宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内

⑲ 発 明 者 西 尾 武 純 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

⑲ 発 明 者 岡 田 啓 愛知県豊田市長久寺町大字長秋寺横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

⑳ 出 願 人 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

㉑ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地

㉒ 出 願 人 株式会社豊田中央研究所 愛知県豊田市長久寺町大字長秋寺横道41番地の1

㉓ 代 理 人 弁理士 津 田 肇

要 約

1. 発明の名称

低分子ポリアミド樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (A) ポリアミド樹脂またはポリアミド樹脂を含む樹脂混合物、

(B) 前記(A)成分に均一に分散された層状結晶層および

(C) 繊維状充填物、

からなることを特徴とするポリアミド樹脂組成物、

(2) 配合割合が(A)成分100重量部に対し、(B)成分0.01～15重量部および(C)成分20～115重量部である請求項1記載のポリアミド樹脂組成物、

(3) (B)成分の均一に分散された層状結晶層が、その一辺が0.002～1μmで、厚みが5～20Åのものであり、各々の層状結晶層が平均的に20Å以上厚れて存在している請求項1記載のポリアミド樹脂組成物、

3. 発明の詳細な説明

【発明の目的】

(産業上の利用分野)

本発明は、成形体のそりなどの変形が実質的になく、かつ優れた機械的性質を有する成形体を得ることができるポリアミド樹脂組成物に関する。

【従来の技術】

ポリアミド樹脂は、その低分子が優れた機械的性質を有することから、特に自動車や電気製品などの駆動用の射出成形材料として幅広く利用されている。このポリアミド樹脂の利用範囲をさらに拡大するために、高強度で特に高温時においても高い剛性を保持することができるポリアミド樹脂をベースにしたガラス繊維強化材料が提案されている(特開昭51-50960号公報、特開昭54-18854号公報および特開昭59-15805号公報参照)。

しかしながら、前記公報に記載の樹脂組成物のようにガラス繊維のみを充填したもの、射出成

特開平2-29455(2)

形により彫彫した場合に彫彫品のそりが大きく、寸法安定性が低く、得られた彫彫体は要求する機械強度に足らないと認められるという問題がある。

またポリアミド樹脂をベースにガラス繊維と特殊炭素繊維を含有し、その寸法を減少させることのできる材料が提案されている【特公開58-4737号公報および特開昭51-7058号公報を参照】。しかし、これらはその許容歪率の範囲からみればガラス繊維の配合率が15もしくは10重量%以下でガラス繊維以外の無機物の添加量が30または20重量%以上であり、炭素繊維が少なくこれだけ炭素繊維を添加するとガラス繊維と炭素繊維との相性、強度および耐衝撃性に関する優れた性質が低下し、物理的に満足のものではなかった。

【発明が解決しようとする問題点】

従来のポリアミド樹脂系成形物は、その成形性、特に射出成形により得られた成形品が真円などの形状を歪めることから、寸法安定性が低く、所望

の形状の成形品を得ることができないという問題点があった。

そこで本発明は、かかる問題点を解決し、その成形品にそのなどの変形が実質的に生じることがなく、所望の形状および強度の特性の成形品を得ることができるポリアミド樹脂系成形物を提供することを目的とする。

【発明の構成】

【問題点を解決するための手段および発明】

本発明のポリアミド樹脂系成形物は、(A)ポリアミド樹脂またはポリアミド樹脂を含む樹脂混合物、(B)炭素繊維(A)成分に均一に分散された層状炭素繊維および(C)繊維状充填材、からなることを特徴とする。

本発明の樹脂物を構成する(A)成分は、ポリアミド樹脂またはポリアミド樹脂を含む樹脂混合物である。

ポリアミド樹脂とは、分子中に酸アミド結合(—CONH—)を有するものであり、具体的に、ε-カプロラクタム、θ-アミノカプロン

酸、ω-エナントラクタム、γ-アミノヘブタン酸、11-アミノノナン酸、9-アミノノナン酸、α-ピロラタン、α-ピロラタンなどから得られる重合体または共重合体；ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メタセリレンジアミンなどのジアミンとテトラフルレン、イソフルレン、アジピン酸、セバシン酸などのジカルボン酸とを重合させて得られる重合体もしくは共重合体もしくはこれらのブレンド物を表示することができる。

(A)成分のポリアミド樹脂は、平均分子量が9,000〜30,000のもの好ましい。

(A)成分がポリアミド樹脂と炭素繊維のポリマージの混合物の場合に用いる他の樹脂としては、ポリプロピレン、ABS樹脂、ポリフェニレンサセイド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフレート、ポリブチレンテレフレートなどを表示することができる。

(A)成分を重合体にする場合には、ポリアミ

ド樹脂の含有率が80重量%以上であることが好ましい。

(B)成分は、層状炭素繊維である。この(B)成分はポリアミド樹脂系成形物から得られる成形品に優れた機械的性質および低さり性を付与することに寄与する成分である。

その形状は、通常、厚みが5〜20μm、一辺の長さが0.002〜1mmの範囲のもの好ましい。

層状炭素繊維は(A)成分中に分散した際、それが平均的に20μm以上の層間距離をもち、均一に分散することを特徴とする。本発明において層状炭素繊維とは一辺が0.002〜1mm、厚みが5〜20μmの物質の一単位を示すものである。

また、層間距離とは層状炭素繊維の平面の重心間の距離を言い、層間距離の平均値とはある層に対して最も近接する隣定の層でない他の層との層間距離測定を行い、これをその層の層間距離とし、繰り返して何層かの層の測定を行った後、算術平均を求めた値のことを言う。さらに均一に分散

特開平2-29453 (3)

するとは層状結晶層の一次一様が、もしくは平均的状態なりが5層以下の多層物が平坦に、またはランダムに、もしくは平行とランダムが混在した状態で50重量%以上が、好ましくは70重量%以上が明確な層を形成することなく分散する状態を言う。

このような層状結晶層の原料としては、水またはノリ及び有機物で分散する性質を有するものを用いるのがよく、結晶がダレシウムまたは結晶アルミニウム等の層から構成される層状フィロシレート鉱物を例示することができる。具体例には、モンモリロナイト、サボタイト、パイダライト、ノントロナイト、ヘクトライト、スグイブサイトなどのスルファイト系粘土鉱物やパーミッシュサイト、ハロサイトなどを例示することができる。これらは天然のものであっても、合成されたものであってもよい。これらのなかでもモンモリロナイトが好ましい。また、陽イオン交換容量は、50〜320ミリ当量/100g、より好ましくは90〜290ミリ当量/100gのものを用いるのが

よい。

かかる(8)成分の層状結晶層をポリアミド樹脂もしくはポリアミドを含む樹脂中に均一に分散させる方法については特に制限はないが、本発明の層状結晶層の原料が多層状粘土鉱物である場合には、疎水性と接触させて、予め層間を解いて塩間にモノマーを取り込みやすくした後、ポリアミドモノマーと反応し、重合する方法〔特開昭62-74957号公報参照〕によってもよい。また、界面活性剤に高分子化合物を用い、予め層間を100Å以上に解いて、これをポリアミド樹脂もしくはこれを含む樹脂と溶液状態で均一に分散させる方法によってもよい。

(B)成分の配合割合は、(A)成分100重量部に対して0.05〜1重量部が好ましく、0.1〜10重量部がさらに好ましい。(B)成分の配合割合が0.05重量部未満であると、成形時のそりの防止需要や剛性、耐熱性の向上が小さくなるので好ましくなく、15重量部を超えると、樹脂成形時の流動性が極端に低下し、射出成

形の原料として適さない場合があるので好まない。

(C)成分は層状結晶層である。この(C)成分はポリアミド樹脂結晶層に優れた機械的性質および耐熱性を付与することに供する成分である。

(C)成分の配合割合は、(A)成分100重量部に対して好ましくは20〜115重量部であり、さらに好ましくは25〜100重量部である。(C)成分の配合割合が20重量部未満であると、結晶成長率に対する優れた機械的性質や熱的性質が十分でなく、耐熱強度も低いものとなることから好ましくなく、115重量部を超えると結晶成長の流動性が低下し、成形品の表面が焼かにならざらず、また満足な成形品が得られない場合があるため好まない。

(C)成分としては、ガラス繊維、炭素繊維、クワースタイトなどの繊維状強化材料、強化繊維、チタン酸バリウムなどのセラミックスファイバーなどを例示することができる。

(C)成分の繊維状強化材の形状などは特に制限されるものではないが、例えば、ガラス繊維および炭素繊維の場合は、繊維径が2〜20μmであるものが好ましく、さらに4〜15μmであるものが好ましい。また、アスペクト比(繊維長さ/繊維径の比)が成形液中において、3〜70になるものが好ましく、さらに5〜50になるものが好ましい。

繊維径があまり小さすぎると、その製造が困難であり、あまり大きすぎると、成形後の機械的性質、特に衝撃強さが低下するので好ましくない。また、アスペクト比があまり小さすぎると、弾性係数が低く、あまり大きすぎると、成形時のそりが大きくなるため好ましくない。

クワースタイトは前述アスペクト比が3〜70になるものが好ましく、強化繊維、チタン酸バリウムは繊維径が0.1〜3μmのものが好ましい。

本発明の樹脂組成物には、上記(A)〜(C)成分のほかにも、その用途に応じて染料、顔料、

特開平2-29458(4)

成形性改良剤、貯予状態維持剤、可塑剤、耐熱性改良剤、発泡剤、難燃剤などを配合することができる。

本発明の射出成型物の製造方法は、各種成分を均一に分散させることができる方法であれば特に制限されるものではない。例えば、「(B)成分の繊維状の原料が多層状態の混合物である場合には、「(A)成分を形成するモノマーに、増粘剤B2〜74をB7増粘剤に相当する割合で」「(B)成分の繊維状の原料を混合し、混合したもの、さらに「(C)成分の繊維状の原料を配合する方法、「(A)および「(B)成分の溶融混合物に、「(C)成分を溶解・配合する方法、または「(A)および「(B)成分からなる溶剤またはペレット状の成形態に「(C)成分を配合したもの、溶融混合物の方法などを適用することができる。

本発明は、ポリアミド樹脂にガラス繊維などの繊維状補強物を充填し、機械的強度および耐熱性を向上させた組成物の欠点である成形時のソリ、変形などの欠点を、層状組織をポリアミド樹脂

中に均一に分散することにより改善するものである。その理由は明らかではないが、層状組織をポリアミド樹脂中に均一に分散させることにより、ポリアミド樹脂の結晶状態に何らかの影響を及ぼし、溶融過程における結晶化速度を均一にする効果があるためと考えられる。

(実施例)

実施例1

層状組織の一単位を厚みが平均的に0.5μmで一辺の平均長さが約0.1mmのモンモリロナイト100gを10gの水に分散し、これに51.2gの1,2-アミノジチン酸と24mgの濃硫酸を加え、5分間攪拌したのち、濾過した。さらにこれを10倍洗浄したのち、真空乾燥した。この操作により、1,2-アミノジチン酸アンモニウムイオンとモンモリロナイトの複合体を調製した。複合体中の繊維状層成分は90重量%となった。また、この複合体のX線回折による測定では層間層間距離が13.0Åであった。

次に、複合体の反応割合に、10kgのモノ

カプロラクタム、1kgの水および4.5gの前記複合体を入れ、100℃で反応系内均一な状態になるように攪拌した。さらに温度を250℃で上昇させ、15kg/cm²の加圧下で1時間保持した。その後、脱圧し、水分を反応容器から排気させながら、常圧下で3時間反応を行った。反応終了後、反応容器の下部ノズルから、ストランド状に押し出された反応物を水洗し、カッチングを行い、ポリアミド樹脂（平均分子量15,000）およびモンモリロナイトからなるペレットを得た。このペレットを熱水中に浸漬し、凍結剤のモノマー（約10%）を抽出、除去したのち、真空中で乾燥した。

その後、このペレット100.4重量部に、平均繊維径10μmのガラス繊維43重量部を添加、混合したものを、スクリーン直径50μmの単結晶押し機（平面摩擦製法）により、溶融押出して本発明の樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物を次の条件で射出成形し、図に示された形状の試験片を得た。これについて

その断面を測定した。

射出成形条件

射出成形機：株式会社野田製作所製 N140B
シリンダー温度：C、240℃；C、270℃；C、270℃；ノズル
温度：270℃

射出圧力：一次圧 500kg/cm²

金型温度：移動金型80℃；固定金型80℃

射出時間：1.3秒

冷却時間：2.0秒

厚みの測定方法

その断面（図はソリの測定方法を説明するため図である）における寸法AおよびBを測定し、寸法Bを基準として、次式から求めた。結果を表に示す。

$$\text{ソリ（内径のソリ）}(\%) = \frac{B \text{ の長さ} - A \text{ の長さ}}{B \text{ の長さ}} \times 100$$

また、得られた樹脂組成物を次の条件で射出成

特開平2-29458(5)

即してASTMに従う形状の試験片を得、これについて引張り降伏点強さおよび曲げ弾性率を測定した。結果を表に示す。

製造例3

射出成形機：東芝機械㈱製 IS-80

シリンダー設定温度：C、220℃；C、290℃；C、260℃；C、(ノズル)250℃

射出圧力：650 kg/cm²

射出時間：1.4秒

冷却時間：2.0秒

引張り降伏点強さおよび曲げ弾性率測定法

引張り降伏点強さ：ASTM-D-838

曲げ弾性率：ASTM-D-790

いずれの試験も23度において絶乾状態で行った。

実施例2、3および比較例1～5

表に示す各構成成分（表中の数値は重量部表示である）を用い、実施例1と同様にして樹脂組成物を得、さらに同様にして各測定試験を行った。

た。結果を表に示す。

なお、上記実施例および比較例における組成物はすべてX線結晶測定の結果、結晶相含量が100A以上であった。

表より明らかなように、比較例のものでは、モリが7%以上と大きいものに対して、本実施例のものでは、それが6、1%以下であり、モリについて大幅に改良されていることが得る。

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
ポリアミド樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100
密着性促進剤（炭素・モノシリロア）	0.4	1.7	1.6	—	—	—	—	—	—
ガラス繊維	43	43	43	43	43	43	43	43	43
マイカ	—	—	—	—	1.7	—	—	—	—
タルク	—	—	—	—	—	1.7	—	—	—
カーボン	—	—	—	—	—	—	1.7	—	51
モリ (96)	6.1	5.7	6.1	8.7	8.8	8.4	8.4	8.6	2.2
引張り降伏点強さ (kg/cm ²)	1,789	1,720	1,970	1,770	1,760	1,760	1,710	2,049	1,170
曲げ弾性率 (kg/cm ²)	85,990	81,000	122,000	81,000	84,000	82,300	81,600	120,600	70,000

特開平2-20458(6)

〔発明の要旨〕

本発明のポリアミド樹脂組成物は、その成形、特に射出成形により得られた成形体の厚りなどの変形を従来の組成物より大幅に改善するものである。

4. 図面の簡単な説明

図はその測定方法の図表図である。

